

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: November 18, 2002

Application Number: Patent Application No. 2002-333143
[ST.10/C]: [JP2002-333143]

Applicant(s): HONDA MOTOR CO., LTD.

October 1, 2003

Commissioner,
Japan Patent Office Yasuo IMAI

Certificated No. 2003 - 3080870

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 8 日
Date of Application:

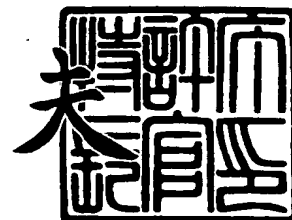
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 3 1 4 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 3 1 4 3]

出 願 人 本 田 技 研 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 8 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF63331HT

【提出日】 平成14年11月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
 究所内

 【氏名】 相馬 浩

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
 究所内

 【氏名】 井口 勝

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
 究所内

 【氏名】 金岡 長之

【特許出願人】

 【識別番号】 000005326

 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077805

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

 【識別番号】 100077665

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 015174**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9711295**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

固体高分子型燃料電池用電極構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

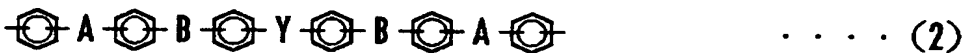
前記高分子電解質膜は、一般式（1）で表される第1の繰返し単位と、一般式（2）で表される第2の繰返し単位との共重合体であるスルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなり、

前記電極触媒層は $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ の範囲の白金を含有し、前記炭素粒子の平均径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にあることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【化 1】



（式中、Aは電子吸引性基であり、ベンゼン環はその誘導体を含み、nは1または2である）

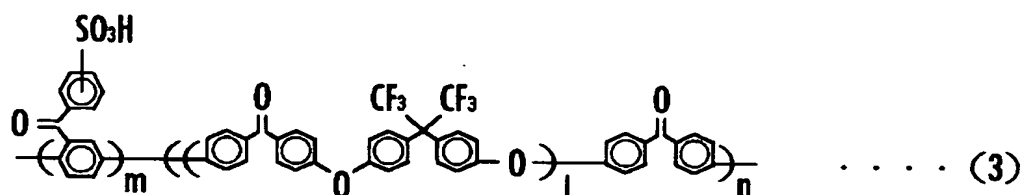


（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

【請求項 2】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーは、式（3）で表される共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【化 2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる電極構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体として、白金等の触媒がカーボンブラック等の触媒担体に担持されイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている（例えば特許文献1参照。）。前記電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

【0004】

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層を燃料極として前記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにす

ると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

【0005】

従来、前記電極構造体では、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されていることにより優れたプロトン導伝性を備え、しかもフッ素樹脂としての耐薬品性を併せ備えているが、非常に高価であるとの問題がある。

【0006】

そこで、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に代わる廉価なイオン導伝性材料を用いて、固体高分子型燃料電池用電極構造体を構成することが検討されている。

【0007】

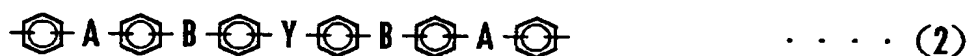
前記廉価なイオン導伝性材料として、例えば、一般式（1）で表される第1の繰返し単位と、一般式（2）で表される第2の繰返し単位との共重合体からなるスルホン化ポリアリーレン系ポリマーが知られている。

【0008】

【化3】



(式中、Aは電子吸引性基であり、ベンゼン環はその誘導体を含み、nは1または2である)



(式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)

【0009】

しかしながら、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる高分子電解質膜を備える電極構造体では、十分な発電性能を得られないことがあるという不都合がある。

【0010】

【特許文献1】

特開2000-223136号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる不都合を解消して、廉価で優れた発電性能を得ることができる固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる高分子電解質膜を備える電極構造体について種々検討した結果、前記高分子電解質膜に対して、電極触媒層に含まれる触媒の量と、該触媒を担持させる炭素粒子の平均粒子径とを適切な範囲とすることにより、優れた発電性能を得ることができることを見出し本発明に到達した。

【0013】

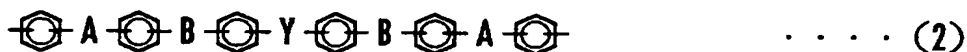
そこで、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、かかる目的を達成するために、触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記高分子電解質膜は、一般式（1）で表される第1の繰返し単位と、一般式（2）で表される第2の繰返し単位との共重合体であるスルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなり、前記電極触媒層は0.1～1.0 mg/cm²の範囲の白金を含有し、前記炭素粒子の平均径が10～100 nmの範囲にあることを特徴とする。

【0014】

【化4】



（式中、Aは電子吸引性基であり、ベンゼン環はその誘導体を含み、nは1または2である）



（式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは-C(CF₃)₂-または-SO₂-であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

【0015】

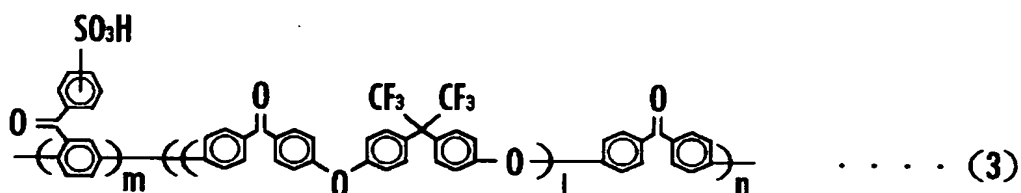
尚、本明細書において、前記電子吸引性基とは、-CO-、-CONH-、-(CF₂)_p-（pは1～10の整数）、-C(CF₃)₂-、-COO-、-SO-、-SO₂-等のハメット置換基常数がフェニル基のメタ位では0.06以上、フェニル基のパラ位では0.01以上の値となる2価の基をいう。

【0016】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーとしては、例えば、次式（3）で示される共重合体を挙げることができる。

【0017】

【化5】



【0018】

前記共重合体は、例えば4, 4'-ジクロロベンゾフェノンと、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF)とを重合させて得られる共重合体を、さらに2, 5-ジクロロベンゾフェノンのスルホン化物と重合させて得られる。

【0019】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーによれば、第1の繰返し単位としてスルホン化されたモノマーを用いるので、第1の繰返し単位と第2の繰返し単位とのモル比を調整することにより、確実に所望のイオン交換容量を得ることができる。

【0020】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体によれば、高分子電解質膜として前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーを用いる一方、前記電極触媒層が0.1~1.0mg/cm²の範囲の白金を含有し、前記炭素粒子の平均径が10~100nmの範囲にあることにより、優れた発電性能を得ることができる。

【0021】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記電極触媒層に触媒として含まれる白金の量が0.1mg/cm²未満であるときには、十分な発電性能を得ることができない。また、前記電極触媒層に触媒として含まれる白金の量が1.0mg/cm²を超えると、逆に十分な発電性能を得ることができないばかりか、コストが増大して経済的に不利になる。

【0022】

また、前記白金粒子を担持させる炭素粒子の平均粒子径が10nm未満である

ときには、白金の分散性が低くなり十分な発電性能を得ることができない。また、前記炭素粒子の平均粒子径が 1 0 0 n m を超えると、活性化過電圧が大きくなり、この場合にも十分な発電性能を得ることができない。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図 1 は本実施形態の電極構造体の構成を示す説明的断面図であり、図 2 は本実施形態の電極構造体の発電性能を示すグラフである。

【 0 0 2 4 】

本実施形態の電極構造体は、図 1 示のように、一対の電極触媒層 1, 1 と、両電極触媒層 1, 1 に挟持された高分子電解質膜 2 と、各電極触媒層 1, 1 の上に積層された拡散層 3, 3 とからなる。

【 0 0 2 5 】

前記電極触媒層 1 は、触媒粒子とイオン導伝性バインダーとからなり、前記触媒粒子として白金粒子を $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ の範囲で含んでいる。前記触媒粒子は、前記白金粒子を、例えばカーボンブラック（ファーンズブラック）等の炭素粒子に担持させたものが用いられる。前記炭素粒子は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の平均粒子径を備えている。前記触媒粒子では、白金粒子と炭素粒子との重量比は、例えば白金粒子：炭素粒子 = 1 : 1 となるようにされている。また、イオン導伝性バインダーとしては、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン系ポリマー等の高分子電解質が用いられる。

【 0 0 2 6 】

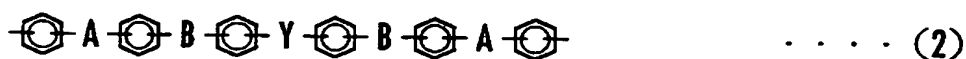
前記高分子電解質膜 2 は、一般式（1）で表される第 1 の繰返し単位と、一般式（2）で表される第 2 の繰返し単位との共重合体であるスルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる。

【 0 0 2 7 】

【化6】



(式中、Aは電子吸引性基であり、ベンゼン環はその誘導体を含み、nは1または2である)



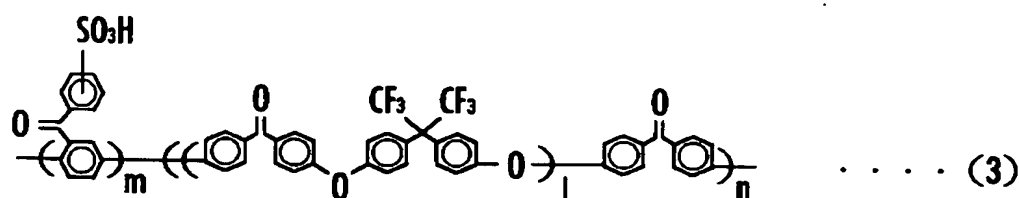
(式中、Aは電子吸引性基、Bは電子供与性基、Yは $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)

【0028】

前記スルホン化ポリアリーレン系ポリマーとして、具体的には、4, 4'-ジクロロベンゾフェノンと、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF)とを重合させて得られる共重合体(第2の繰返し単位)を、さらに2, 5-ジクロロベンゾフェノンのスルホン化物(第1の繰返し単位)と重合させて得られる共重合体(次式(3))を挙げることができる。

【0029】

【化7】



【0030】

前記拡散層3は、例えばカーボンペーパーと、該カーボンペーパー上に形成された図示しない下地層とからなる。前記下地層は、例えば、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粒子との4:6(重量比)の混合物が用いられる

。

【0 0 3 1】

本実施形態の電極構造体は、燃料極（アノード）側の拡散層 3 を介して電極触媒層 1 に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、酸素極（カソード）側の拡散層 3 を介して電極触媒層 1 に空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、触媒層 1 に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは高分子電解質膜 2 を介して、前記酸素極側の触媒層 1 に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層 1 に含まれる触媒の作用により、前記酸素極側の触媒層 1 に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができ、前記電極構造体を燃料電池として用いることができる。

【0 0 3 2】

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

【0 0 3 3】

【実施例 1】

本実施例では、まず、前記式（3）で示されるイオン交換容量が 2. 0 m e q / g のポリアリーレン系ポリマーを N-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製し、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜して、オープンにて 8 0 °C で時間乾燥することにより、乾燥膜厚 4 0 μ m の高分子電解質膜 2 を調製した。

【0 0 3 4】

次に、平均粒子径 3 0 n m のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金粒子 = 1 : 1 の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））溶液に、触媒粒子：イオン導伝性高分子バインダー = 5 : 7 の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

【0035】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子とを 4：6 の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層 3 を形成した。

【0036】

次に、拡散層 3 の下地層上に、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が 0.12 mg/cm^2 となるように塗布し、 60°C で 10 分間加熱した後、減圧下に 120°C で 60 分間加熱して、乾燥させることにより触媒層 1 を形成した。

【0037】

次に、高分子電解質膜 2 を触媒層 1，1 で挟持し、 150°C 、 2.5 MPa で 1 分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図 1 に示す電極構造体を製造した。

【0038】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、温度 85°C 、燃料極側の利用率 50%、酸素極側の利用率 50% の発電条件により、電流密度 1 A/cm^2 で 200 時間発電した後、電流密度 1 A/cm^2 でセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0039】**【実施例 2】**

本実施例では、白金量が 0.3 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実施例 1 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0040】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0041】**【実施例 3】**

本実施例では、白金量が 0.5 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実

施例 1 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0042】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0043】

【実施例 4】

本実施例では、白金量が 0.9 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実施例 1 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0044】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0045】

【比較例 1】

本比較例では、白金量が 0.05 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実施例 1 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0046】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0047】

【比較例 2】

本比較例では、白金量が 1.1 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実施例 1 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0048】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

	白金量 (mg/cm ²)	平均粒子径 (nm)	セル電位 (V)
比較例 1	0.05	30	0.30
実施例 1	0.12	30	0.54
" 2	0.3	30	0.62
" 3	0.5	30	0.63
" 4	0.9	30	0.56
比較例 2	1.1	30	0.41

【0050】

表 1 から、白金量が 0.12 ~ 0.9 mg/cm² の範囲にある電極構造体（実施例 1 ~ 4）では、白金量が 0.1 mg/cm² 未満の 0.05 mg/cm² である電極構造体（比較例 1）、白金量が 1.0 mg/cm² を超えた 1.1 mg/cm² である電極構造体（比較例 2）に比較して、セル電位が大きく優れた発電性能を備えていることが明らかである。

【0051】

【実施例 5】

本実施例では、平均粒子径 12 nm のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 3 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0052】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。尚、表 2 には実施例 3 の結果を再掲する。

【0053】

【実施例 6】

本実施例では、平均粒子径 95 nm のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 3 と全く同一

にして電極構造体を製造した。

【0 0 5 4】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。

【0 0 5 5】

【比較例 3】

本比較例では、平均粒子径 5 n m のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 3 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0 0 5 6】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。

【0 0 5 7】

【比較例 4】

本比較例では、平均粒子径 1 2 0 n m のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 3 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0 0 5 8】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、実施例 1 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。

【0 0 5 9】

【表 2】

	白金量 (mg/cm ²)	平均粒子径 (nm)	セル電位 (V)
比較例 3	0.3	5	0.36
実施例 5	0.3	12	0.54
" 3	0.3	30	0.62
" 6	0.3	95	0.56
比較例 4	0.3	120	0.29

【0 0 6 0】

表 2 から、白金粒子を担持させるカーボンブラックの平均粒子径が 1 2 ～ 9 5 nm の範囲にある電極構造体（実施例 5，3，6）では、前記カーボンブラックの平均粒子径が 1 0 nm 未満の電極構造体（比較例 3）または前記カーボンブラックの平均粒子径が 1 0 0 nm を超える電極構造体（比較例 4）に比較して、セル電位が大きく優れた発電性能を備えていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

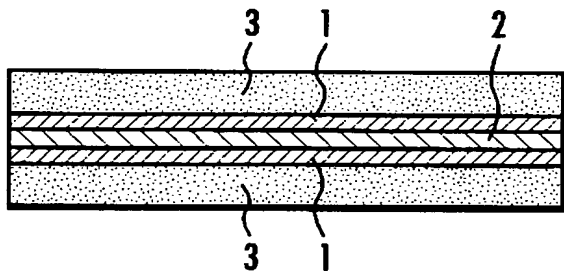
【符号の説明】

1 …電極触媒層、 2 …高分子電解質膜、 3 …拡散層。

【書類名】 図面

【図 1】

FIG. 1



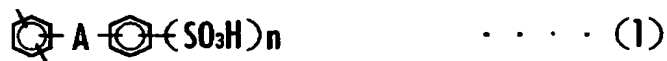
【書類名】 要約書

【要約】

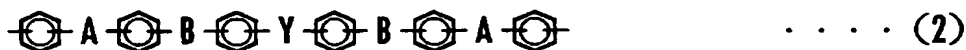
【課題】 廉価で優れた発電性能を得ることができる固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供する。

【解決手段】 触媒としての白金粒子を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層 1, 1 と、電極触媒層 1, 1 に挟持された高分子電解質膜 2 とを備える。前記高分子電解質膜 2 は、一般式 (1) で表される第 1 の繰返し単位と、一般式 (2) で表される第 2 の繰返し単位との共重合体であるスルホン化ポリアリーレン系ポリマーからなる。電極触媒層 2 は 0. 1 ~ 1. 0 m g / c m ² の範囲の白金を含有し、前記炭素粒子の平均径が 1 0 ~ 1 0 0 n m の範囲にある。

【化 1】



(式中、A は電子吸引性基であり、ベンゼン環はその誘導体を含み、n は 1 または 2 である)



(式中、A は電子吸引性基、B は電子供与性基、Y は $\text{---C}(\text{CF}_3)_2\text{---}$ または $\text{---SO}_2\text{---}$ であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 3 3 1 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社